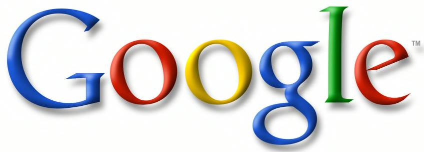





UC-NRLF
B 2 868 474



Das dielektrische Verhalten flüssiger Mischungen, besonders verdünnter Lösungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

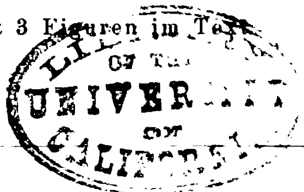
der

hohen philosophischen Fakultät der Georg-Augusts-Universität
zu Göttingen

vorgelegt von

James C. Philip,
aus Fordoun, Schottland.

Mit 3 Figuren im Text.



Leipzig
Wilhelm Engelmann
1897.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Mai 1897.

Referent: Herr Prof. Dr. W. Nernst.

Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikal. Chemie". XXIV. Bd. 1. Heft, 1897.

Dem Gedächtnis

seiner lieben Mutter

vom Verfasser gewidmet.

Inhalt.

1. Allgemeines und Historisches.

Nachdem in den letzten Jahren mehrere innerhalb weiterer Grenzen anwendbare Methoden erfunden worden sind, welche gestatten die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten sicher und leicht zu bestimmen, ist im dielektrischen Gebiet ein ziemlich grosses Beobachtungsmaterial gesammelt worden.

Im folgenden kommt ausschliesslich das Nebenschlussverfahren von Nernst zur Verwendung, doch sei in dieser Einleitung auf die wichtigsten, mit Hilfe auch von anderen Methoden gewonnenen, Ergebnisse hingewiesen.

Der Einfluss von hohem Druck auf die Dielektrizitätskonstante ist von Röntgen[1]) untersucht worden, während Ratz[2]) sowohl den Einfluss des Drucks als der Temperatur bestimmt hat. Der letztere hat gefunden, dass der Clausius-Mossottische Ausdruck keineswegs von Druck und Temperatur unabhängig sei; aus seiner Untersuchung geht hervor, dass dieser Ausdruck der Beobachtung nicht vollkommen entspricht, und diese Unvollkommenheit werden wir noch weiter bestätigen können.

Dann sind von Abegg[3]) die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl Substanzen bei tiefen Temperaturen bestimmt worden. Er fand, wie nach dem Temperaturkoëffizient zu erwarten war, dass die Werte derselben bei abnehmender Temperatur beständig zunehmen, und zwar werden die Werte ausserordentlich gross.

---

[1]) Wied. Ann. **52**, 593.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 94.

[3]) Wied. Ann. **60**, 54.

An dieser Stelle seien auch die Arbeiten von **Drude** über elektrisches Brechungsvermögen erwähnt, die in so enger Beziehung zu den Untersuchungen über Dielektrizitätskonstanten stehen.

Man hat auch schon versucht, Beziehungen aufzustellen zwischen der Dielektrizitätskonstante einer Substanz und ihrer chemischen Zusammensetzung[1]). Die ungeheuer grossen Unterschiede der Dielektrizitätskonstante, welche in gewissen Fällen zwischen analog konstituierten Stoffen vorkommen, fallen dem Auge beim ersten Blick auf; man braucht bloss an die Dielektrizitätskonstanten der Alkohole und vor allem an die des Wassers zu denken.

Tabelle 1.

	Dielektrizitätskonstante
Amylalkohol	15·45
Äthylalkohol	26·5
Methylalkohol	37·0
Glycerin	56·0
Wasser	79·0

Wenn man also sicher wäre, dass diese den obengenannten Stoffen gewöhnlich zugeschriebenen Dielektrizitätskonstanten die jedem Stoff eigentümlichen Werte richtig angeben, und nicht etwa von mehr sozusagen zufälligen Zuständen der Flüssigkeit, z. B. Molekularzustand, abhängig sind, dann würden diese Zahlen auf einen ungeheuer grossen Einfluss der Konstitution deuten.

Um zur Kenntniss dieser Verhältnisse etwas beizutragen, und ins besondere zu sehen, ob nicht die Untersuchung des dielektrischen Verhaltens flüssiger Mischungen zu neuen Ergebnissen führen würde, wurde diese Arbeit unternommen.

Das dielektrische Verhalten flüssiger Mischungen ist zwar früher untersucht worden, doch nur in verhältnissmässig engem Umfang. Von Cohn und Arons[2]) sind mittelst eines älteren Verfahrens, das auf der Messung des zeitlichen Verlaufs elektrischer Ladungen beruhte, Mischungen von Anilin in Xylol, Anilin in Benzol, und Kanadabalsam in Benzol untersucht worden; dieselben Forscher haben später mit ihrer elektrometrischen Methode einige Mischungen von Äthylalkohol und Xylol untersucht[3]). Sie sagen darüber: „Bei den ersten Zusätzen von Alkohol zum reinen Xylol ändert sich die Dielektrizitätskonstante sehr langsam."

---

[1]) Landolt und Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 289.

[2]) Wied. Ann. **28**, 454.

[3]) Wied. Ann. **33**, 13.

Jahn und Möller haben gelegentlich im Laufe einer Arbeit über „die dispersionsfreie Molekularrefraktion einiger organischer Verbindungen"[1]) das dielektrische Verhalten mehrerer Mischungen untersucht. Für Lösungen der Alkohole in Xylol fanden sie bei mittleren Konzentrationen eine leidliche Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten.

Thwing[2]), in einer etwas befremdlichen[3]) Arbeit, untersuchte Mischungen von den Alkoholen und Wasser und fand Knicke in den Kurven bei den der Bildung von Hydraten entsprechenden Mischungsverhältnissen.

Silberstein[4]) berechnet die Dielektrizitätskonstante einer Mischung aus denen der Komponenten nach der Formel $K = \frac{V_1 K_1 + V_2 K_2}{V_1 + V_2}$, wo K_1, K_2 die Dielektrizitätskonstanten der Komponente bedeuten, V_1, V_2 die Volumina, mit welchen die Komponenten in der Mischung zugegen sind. Er setzt voraus, dass das Volumen der Mischung gleich der Summe der Volumina der Komponenten ist. Eine Reihe von Messungen, bei denen Benzol und Phenylacetat gemischt werden, zeigt, mit welcher Genauigkeit die Formel die wirklichen Verhältnisse wiedergiebt.

Linebarger[5]) hat eine Anzahl organischer flüssiger Mischungen in Bezug auf ihr dielektrisches Verhalten untersucht, doch beziehen sich seine Messungen auf Substanzen, welche eine kleinere Dielektrizitätskonstante als fünf besitzen, z.B. Benzol, Äthyläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Neben den gemessenen Werten der Dielektrizitätskonstanten der Mischungen setzt er die nach der Gesellschaftsrechnung berechneten Zahlen. Er findet in den meisten Fällen eine leidliche Übereinstimmung; die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten sind bald nach der einen Seite, bald nach der andern.

Das Hauptinteresse solcher Untersuchungen liegt jedoch im Verhalten derjenigen Stoffe, welche dem Maxwellschen Gesetz $n^2 = k$ (wo k die Dielektrizitätskonstante, n der Brechungskoëffizient für unendlich lange Wellen bedeutet) nicht gehorchen. Es schien daher von besonderem Interesse, Messungen anzustellen in den Fällen, wo Substanzen mit hohen Dielektrizitätskonstanten ins Spiel treten. Wenn man Misch-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 394.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 286.

[3]) Vergl. Ratz, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 95. 99; vergl. auch Drude, Wied. Ann. **58**, 3. 15.

[4]) Wied. Ann. **56**, 661. [5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 131.

ungen zweier Stoffe hat, von denen der eine dem Maxwellschen Gesetz annähernd gehorcht, der andere einen viel grösseren als den nach dem Gesetz zu erwartenden Wert aufweist, ist es anzunehmen, dass der erste sein normales dielektrisches Verhalten bei allen Mischungsverhältnissen beibehält, und dass alle Abweichungen im Verhalten der Mischungen dem Einfluss des zweiten Stoffes zuzuschreiben sind. Man kann dann aus den gemessenen Dielektrizitätskonstanten solcher Mischungen etwa vorhandene Beziehungen aufstellen zwischen dem Mischungsverhältnis und der Dielektrizitätskonstante der zweiten Komponente. Die meisten von den im Laufe dieser Arbeit ausgeführten Messungen beziehen sich auf solche Mischungen, wo die eine Komponente eine Substanz mit kleiner Dielektrizitätskonstante, die andere eine Substanz mit grosser Dielektrizitätskonstante ist.

2. Messmethoden.

Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten der Mischungen wurden teilweise nach dem gewöhnlichen Nebenschlussverfahren von Nernst ausgeführt, teilweise nach einer etwas modifizierten Form desselben, wie weiter unten auseinander gesetzt werden soll.

Bei den nach dem Nebenschlussverfahren in seiner gewöhnlichen Form ausgeführten Messungen wurden die zu einem Ring gebogenen Platindrähte der auf dem Induktorium befindlichen Widerstandssäulen durch kleine Platten ersetzt; dadurch werden störende Ungleichheiten der Elektroden sicherer vermieden. An dieser Stelle seien einige absolute Bestimmungen erwähnt, die zu Anfang der Untersuchung gemacht wurden. Die Dielektrizitätskonstanten sowohl von sehr gut gereinigtem Äther als von mehrmals ausgefrorenem Benzol wurden wiederholt sorgfältig gemessen: als Mittelwert aus einer Anzahl Messungen ergab sich die Dielektrizitätskonstante des Äthers zu 4,339 bei 18°, die des Benzols zu 2,240 bei 18°.

Im Lauf der Untersuchung stellte es sich heraus, dass das dielektrische Verhalten der verdünnten Lösungen das grösste Interesse bietet. Obwohl nun der Nernstsche Apparat in der üblichen Form Kapazitäten von geeigneter Grösse sehr genau zu bestimmen gestattet[1]), war für die verdünnten Lösungen eine grössere Genauigkeit wünschenswert. Da handelt es sich nämlich um sehr kleine Differenzen der Dielektrizitätskonstante, und der kleinste Ablesungsfehler übt einen grossen Einfluss auf das Endresultat aus. Wenn sichere Schlüsse also gezogen werden sollten auf das dielektrische Verhalten der in verdünnter Lösung befindlichen Stoffe, musste eine Methode ausfindig gemacht werden, nach welcher diese kleinen Kapazitätsdifferenzen sicher zu messen waren.

---

[1]) Vergl. Ratz, Zeitschr. f. physik. Chemie 19, 96.

Vorversuche zu diesem Zweck.

Versuche wurden zunächst angestellt, um zu sehen, ob das Verhältnis zweier fast gleicher Kapazitäten nicht mit genügender Genauigkeit direkt zu messen war. In den Zweigen 1 und 2 der Wheatstonschen Brücke (Fig. 1) befinden sich zwei ziemlich grosse Kapazitäten mit den nebengeschalteten Kompensationswiderständen. Die Zweige 3 und 4 sind aus zwei Widerstandskasten und einer zwischenliegenden Brückenwalze gebildet. Die Anordnung gab jedoch keine befriedigenden Resultate. Je grösser die eingeschalteten Widerstandsrollen waren, je schlechter war das Minimum. Wenn man mehr als 300 Ohm in jedem Kasten hatte, fing das Minimum schon an, infolge der Kapazitäten der bifilar gewickelten Drähte verwaschen zu werden.

Statt der Drahtwiderstände wurden nun in Zweigen 3 und 4 zwei variable Flüssigkeitswiderstände eingeschaltet. Als solche dienten die im Nernstschen Apparat den variablen Kapazitäten parallel geschalteten Widerstandsröhren; die weiteren Röhren wurden gebraucht und mit der gewöhnlichen Mannitborsäurelösung beschickt. Nehmen wir nun an, dass die in den Zweigen 1 und 2 befindlichen Kapazitäten gleich gross sind, dann werden die Flüssigkeitswiderstände in den Zweigen 3 und 4 auch gleich gross sein. Wenn wir die eine Kapazität ein klein wenig vergrössern, werden wir die Elektrode in der einen Widerstandssäule verschieben müssen; wenn wir aber durch anderweitige Messungen die prozentische Widerstandsänderung wissen, die mit dieser Verschiebung verbunden ist, können wir daraus die Kapazitätsänderung berechnen.

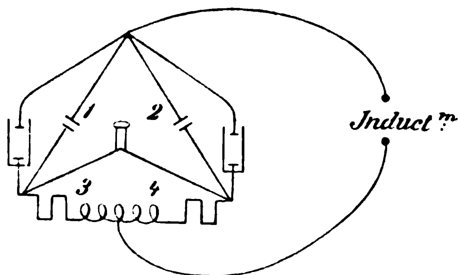


Fig. 1.

Dies Verfahren schien sehr viel zu versprechen, allein man stiess bei der praktischen Ausführung auf Nachteile. Wenn man nämlich den Widerstand im Zweig 4 sowie auch den parallel geschalteten Widerstand im Zweig 2 verschob um einzustellen, konnte man zu jeder Lage der verschiebbaren Platte im Zweig 4 innerhalb einer Drehung eine solche Einstellung des im Zweig 2 befindlichen Widerstandes ausfindig machen, dass ein gutes Minimum vorhanden war. So hatte man eine ganze Reihe von Minima und es kam dazu, dass in benachbarten Stellen die Minimumsunterschiede sehr klein waren; man konnte also

keine genauen Messungen machen, obwohl das Minimum selbst sehr befriedigend war. Der Einfluss der nebengeschalteten Widerstände in den Zweigen 1 und 2 wurde dabei so weit wie möglich zurückgedrängt, doch ohne erhebliche Steigerung der Genauigkeit. Die Schwäche der Methode scheint darin zu liegen, dass man gleichzeitig die Widerstände in zwei Zweigen ändert, während die Kapazitäten unverändert bleiben. Man darf wohl aus diesen Erfahrungen die Regel ableiten, dass, wo mehrere variable Faktoren in den Zweigen der Wheatstoneschen Brücke vorkommen, die gleichzeitig geänderten Faktoren unabhängig von einander sein müssen, was nur dann der Fall ist, wenn sie in demselben Zweig sind. Ich kehrte daher zu der ursprünglichen Methode zurück, deren Genauigkeit ich dadurch hinreichend steigerte, dass ich sie in ein Differentialverfahren umänderte. Zwei Zweige der Wheatstonschen Brücke wurden also wieder aus Flüssigkeitswiderständen gebildet. In den anderen zwei Zweigen wurden je zwei Kapazitäten und ein Flüssigkeitswiderstand parallel geschaltet. Die Anordnung unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Nebenschlussverfahren nur durch die Form des Messkondensators.

Zur näheren Beschreibung der Anordnung möge die folgende schematische Figur 2 dienen. In den Zweigen 1 und 2 befinden sich die oben erwähnten flüssigen Vergleichswiderstände; sie wurden beim Anfang der Messungen ein für allemal gleich gemacht. In den Zweigen 3 und 4 sind W und W' flüssige Kompensationswiderstände (aus einer verdünnten Lösung von Mannit und Borsäure gebildet), c und c' variable Kapazitäten, T der Messkondensator. c und c' waren eben die im Nebenschlussverfahren üblichen variablen Kapazitäten; doch war in diesem Fall die Entfernung der zwei Metallplatten der Messkondensatoren etwa dreimal so gross, und die dazwischen befindliche Glasplatte entsprechend dicker. Derselben Kapazitätsänderung entsprach daher eine grössere Verschiebung der Glasplatte, als bei der gewöhnlichen Einrichtung. Eine weitere Vergrösserung der Verschiebungen ist dadurch zu erzielen, dass die Platten der Messkondensatoren aus Hartgummi gemacht werden, das eine kleinere Dielektrizitätskonstante als Glas besitzt; doch darf man dieses Prinzip nicht zu weit ver-

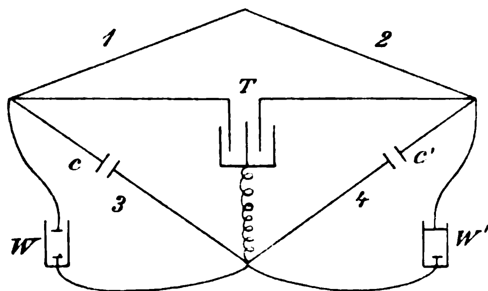


Fig. 2.

folgen, denn was man an Grösse der Verschiebungen gewinnt, wird an der Genauigkeit der Einstellung verloren.

In dem zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit dienenden Trog *T* und den dazu gehörigen Platten sind die zwei anderen oben erwähnten Kapazitäten vereinigt (Fig. 3). Der Trog *T* ist ein metallisches Gefäss von etwa 12 cm Tiefe, 7 cm Länge und 5 cm Breite. Dasselbe wird durch eine metallische Wand in zwei gleiche abgeschlossene Hälften geteilt, deren jeder drei Messingplatten gehören; jede von den beiden Hälften ist etwa 12 cm tief, 7 cm lang und 2·5 cm breit. Die drei erwähnten, viereckigen Messingplatten stehen in fester Verbindung miteinander, und zwar so, dass die innere, etwas kleinere Platte von den zwei anderen durch dünne Glasstückchen abgetrennt wird, während diese zwei äusseren grösseren Platten durch Schrauben (in jeder Ecke eine) fest zusammengehalten werden. Durch einen an dem Ende der isolierten inneren Platte angelöteten Draht wird Verbindung derselben mit den übrigen Teilen des Apparats hergestellt. Die Dimensionen der äusseren Platten sind so gewählt, dass sie ohne Schwierigkeit in die Hälften des Gefässes hineingeschoben werden können. Jedes der Plattensysteme, von denen es zwei giebt, — eins für jede Hälfte des Gefässes — ruht auf dem Boden des Gefässes. Durch einen an das Gefäss angelöteten Draht wird leitende Verbindung hergestellt zwischen den äusseren Platten beider Systeme und den übrigen Teilen des Apparats. Durch passende Wahl der zwischen den inneren und äusseren Platten liegenden Glasstückchen kann die Kapazität der eben beschriebenen Kondensatoren beliebig geändert werden.

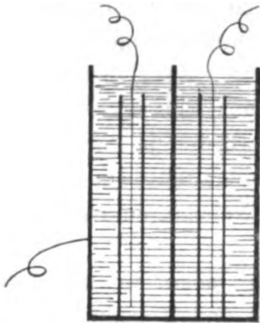


Fig. 3.

Dies eben beschriebene, die zwei Kondensatoren bildende System befand sich während der Messungen in einem grossen mit Deckel versehenen Glasgefäss: die im Gefäss enthaltene Luft wurde durch Chlorcalcium getrocknet. Im Deckel wurden vier Löcher angebracht, von denen drei zur Durchführung der Leitungsdrähte dienten. Der eine Draht stellte Verbindung mit dem metallischen Gefäss her; die zwei anderen führten zu den inneren isolierten Platten der beiden Plattensysteme. Diese letzteren, etwas starken Drähte ragten ein wenig über den Deckel hervor und dienten zugleich zum Tragen der Plattensysteme. Durch Aufheben und Niedersenken derselben konnte die im Gefäss enthaltene Flüssigkeit beliebig gerührt werden. Um dies zu ge-

statten, musste, wie ersichtlich, das Glasgefäss etwa doppelt so hoch sein als das metallische. Durch das vierte Loch wurden neue Flüssigkeitsmengen mittels Pipetten hineingebracht.

Die Messungen geschahen nun in folgender Weise. Wie früher gesagt, kamen als Lösungsmittel Substanzen mit kleinen Dielektrizitätskonstanten (z. B. Benzol und Toluol) zur Verwendung, während die darin gelösten Stoffe meistens Alkohole waren. Jede Hälfte des metallischen Gefässes wurde zunächst mit demselben Volum des Lösungsmittels, und zwar bis nahe an den oberen Rand, gefüllt. Die Glasplatte des Messkondensators wurde dann bis zum Eintritt des Minimums verschoben; die Einstellung erfolgte in den meisten Fällen genau und sicher. Zunächst wurde durch das im Deckel angebrachte Loch ein kleines Volum (z. B. 1 ccm) des Lösungsmittels aus der einen Hälfte A herausgenommen, und dasselbe Volum des zu lösenden Stoffes hineingebracht. Durch sorgfältiges Rühren musste man dafür sorgen, dass eine völlige Mischung der beiden Flüssigkeiten erfolgte. Infolge der mit der Einführung der neuen Substanz verbundenen Kapazitätsänderung musste nun die Glasplatte des Messkondensators verschoben werden. Gleichheit der in den Zweigen 1 und 2 befindlichen Widerstände vorausgesetzt, waren die Kapazitätsänderungen im Gefäss und im Messkondensator (nach erfolgter Einstellung) einander gleich. Genau dasselbe geschah nun mit der anderen Hälfte B des Gefässes, so dass schliesslich das Minimum wieder in seiner ursprünglichen Lage war. Dann wurde dasselbe kleine Volum der Lösung aus A herausgenommen und neue Flüssigkeit hineingebracht; indem dies immer abwechselnd mit A und B geschah, konnte man das Verfahren bis zu beliebigen Konzentrationen fortsetzen. Die Dielektrizitätskonstante der letzten in dieser Weise hergestellten Lösung wurde dann mit dem dielektrischen Apparat in seiner üblichen Form bestimmt; aus diesem Wert, aus der Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels und aus den Verschiebungen der Glasplatte konnten nun die Dielektrizitätskonstanten der zwischenliegenden Lösungen berechnet werden. Der Prozentgehalt der successiven Lösungen wurde mit Hilfe folgender Formel berechnet:

$$p_n = \frac{m \cdot \frac{1 - x^n}{1 - x}}{M \cdot x^n + m \cdot \frac{1 - x^n}{1 - x}} \cdot 100.$$

Hier bedeutet p_n der Prozentgehalt nach dem n^{ten} Zusatz; M die ursprünglich angewandte Gewichtsmenge des Lösungsmittels; m die jedes-

mal zugesetzte Gewichtsmenge des gelösten Stoffes: x das Verhältnis der Volumina vor und nach den Zusätzen; wenn z. B. das ganze Volumen der Flüssigkeit 100 ccm wäre, und jedesmal 1 ccm herausgenommen, wäre $x = \frac{99}{100}$.

Die Methode gestattet kleine Differenzen der Dielektrizitätskonstante der in den beiden Hälften des metallischen Gefässes befindlichen Flüssigkeiten sicher und genau zu bestimmen; denn die Kapazität der Plattensysteme ist eine verhältnismässig grosse — vorausgesetzt, dass die zwischenliegenden Glasstückchen sehr dünn sind — und einer kleinen Änderung des Dielektrikums entspricht eine verhältnismässig grosse Verschiebung der Glasplatte des Messkondensators. Einem Zusatz z. B. von 1 ccm Äthylalkohol zu 112 ccm Benzol entsprach eine Verschiebung von etwa 6 mm, einem Zusatz von 1 ccm Nitrobenzol zu 112 ccm Benzol eine Verschiebung von etwa 20 mm. Diese Angaben zeigen, wie in gewissen Fällen die Methode zu analytischen Zwecken gebraucht werden könnte; denn nach der obigen Beobachtung würde eine halbprozentige Lösung von Nitrobenzol in Benzol noch eine Verschiebung von 8—9 mm hervorrufen. Natürlich würde diese Anwendung auf solche Fälle beschränkt sein, wo Substanzen mit sehr verschiedenen Werten der Dielektrizitätskonstante miteinander gemischt sind. Die Angaben zeigen auch, wie mit dem Apparat Unterschiede im dielektrischen Verhalten der verschiedenen Stoffe deutlich zu Tage treten.

Die Frage entsteht nun, ob die den successiven Konzentrationsstufen entsprechenden Verschiebungen der Glasplatte konstant sind oder nicht. Die Konzentrationsänderungen sind fast genau gleich, sind es auch die Kapazitätsänderungen? Die Antwort auf diese Frage ist je nachdem verschieden. Bei Lösungen der Alkohole in Benzol zeigt es sich, dass die gleichen Konzentrationszunahmen entsprechenden Verschiebungen der Glasplatte mit der Konzentration wachsen, während sie bei Lösungen von Nitrobenzol in Benzol konstant bleiben. Diese Verhältnisse werden durch die folgende kleine Tabelle erläutert.

Tabelle 2.

Natur der Lösung	Successive Verschiebungen der Glasplatte bei fast gleicher Konzentrationszunahme:						
Methylalkohol in Benzol	7·5	8·9	10·2	11·4	12·5	13·5	14·4 mm
Nitrobenzol in Benzol	19·8	20·3	20·0	20·1	20·0	19·9	20·1 mm

Nun haben Methylalkohol und Nitrobenzol nahe dieselbe Dielektrizitätskonstante und sie sind bei den oben angegebenen Messungen in

demselben Lösungsmittel gelöst, so dass die zwei Fälle streng vergleichbar sind; dabei findet man einen sehr deutlichen Unterschied im dielektrischen Verhalten der beiden Lösungen. Dieser Unterschied kann wohl nur auf einen verschiedenen Molekularstand der in verdünnter Lösung befindlichen Stoffe zurückgeführt werden, wie weiter unten ausführlich dargelegt werden soll. Dieselben Verhältnisse findet man auch bei den anderen Alkoholen, nicht nur wenn sie in Benzol gelöst sind, sondern auch wenn Toluol die Rolle des Lösungsmittels spielt.

Ein weiterer Vorteil der in diesem Abschnitt beschriebenen Messanordnung besteht darin, dass durch die Vereinigung der Mesströge zu einem Metallgefäss Gleichheit der Temperatur der in beiden Hälften befindlichen Flüssigkeiten versichert wird; ferner ist das Ganze durch das Glasgefäss gut geschützt, so dass Temperaturschwankungen vermieden werden.

Ferner sei erwähnt, dass nach den gesammelten Erfahrungen der Apparat sich zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der Gase eignen würde.

---

3. Berechnung der Resultate.

Wir sind jetzt im stande, alle möglichen verschiedenen Mischungen nicht all zu gut leitender Stoffe in Bezug auf ihr dielektrisches Verhalten zu untersuchen. Erstens können wir die Dielektrizitätskonstanten gewöhnlicher Mischungen nach dem Nebenschlussverfahren in seiner üblichen Form bestimmen; zweitens können wir bei verdünnten Lösungen von der eben beschriebenen Differentialmethode Gebrauch machen.

Es handelt sich nun darum, die dadurch gewonnenen Resultate zu verwerten, indem wir aus dem Verhalten der Mischungen Schlüsse auf das der Komponenten ziehen. Zu diesem Zweck müssen wir eine Formel haben, die gestattet, die Dielektrizitätskonstante einer Mischung aus denen der Komponenten zu berechnen. Nur indem wir beachten, dass nach dem Maxwellschen Gesetz $n^2 = k$ ist, können wir in gleicher Weise vorgehen, wie in der Optik vorgegangen ist. Beim ähnlichen Problem in der Optik — der Berechnung nämlich des Brechungsvermögens einer Mischung aus dem der Komponenten — sind zwei Formeln in Betracht gekommen, welche auf der Konstanz der beiden Ausdrücke $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ fussen; dann wird das Brechungsvermögen der Mischung mittelst folgender Formel berechnet:

$$C.100 = C_1 . p_1 + C_2 .(100 - p_1),$$

wo C, C_1, C_2 die Werte obiger Ausdrücke für die Mischungen, für die erste und für die zweite Komponente bedeuten; p_1 ist die Gewichtsmenge der ersten Komponente in 100 Gewichtsteilen der Lösung. Obwohl der zweite Ausdruck auf etwas sichererem Boden steht als der erste, haben sich beide Formeln bei Untersuchungen des optischen Verhaltens von Mischungen gleich gut bewährt.

In unserem Fall wird es sich dann um die zwei Formeln handeln: —

$$\frac{\sqrt{k}-1}{d} \cdot 100 = \frac{\sqrt{k_1}-1}{d_1} \cdot p_1 + \frac{\sqrt{k_2}-1}{d_2} \cdot (100 - p_1),$$

und

$$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{100}{d} = \frac{k_1-1}{k_1+2} \cdot \frac{p_1}{d_1} + \frac{k_2-1}{k_2+} \cdot \frac{100-p_1}{}.$$

Hier bedeuten k, k_1, k_2 die Dielektrizitätskonstanten der Mischung, der ersten und der zweiten Komponente, d, d_1, d_2 die Dichten derselben und p_1 die Gewichtsmenge der ersten Komponente in 100 Teilen der Mischung.

Diese zwei Formeln mussten nun an der Beobachtung geprüft werden. Es hat sich herausgestellt, dass so lange man nur Mischungen mit kleinen Dielektrizitätskonstanten untersucht, die aus beiden Formeln berechneten Werte fast gleich gut mit den beobachteten übereinstimmen. Dies ergiebt sich aus den folgenden Zahlen, welche sich auf Mischungen 1. von Benzol und Äthyläther, 2. von Chlorofom und Schwefelkohlenstoff beziehen — Substanzen, deren Dielektrizitätskonstanten sämtlich kleiner als 5 sind.

Tabelle 3.

Benzol + Äthyläther.

Prozentgehalt an Benzol	Dichte der Mischung bei 18°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 18°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	0·8812	2·240	—	—
86·413	0·8556	2·502	2·518	2·471
71·182	0·830	2·769	2·831	2·748
55·147	0·803	3·078	3·154	3·051
37·965	0·7766	3·434	3·498	3·400
23·454	0·753	3·717	3·772	3·696
0·00	0·7163	4·190	—	—

Tabelle 4.

Chloroform + Schwefelkohlenstoff.

Prozentgehalt an Schwefelkohlenstoff	Dichte der Mischung bei 18°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 18°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	1·2673	2·578	—	—
89·57	1·2838	2·726	2·752	2·715
81·10	1·2972	2·856	2·899	2·835
64·81	1·3263	3·114	3·208	3·097
51·09	1·3538	3·475	3·497	3·357
29·90	1·3985	3·951	3·995	3·849
20·06	1·4230	4·214	4·256	4·130
0·00	1·4789	4·863	—	—

In den Tabellen befinden sich in der Kolumne I die aus der $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel berechneten Werte, in der Kolumne II die aus der $\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$ Formel berechneten Werte. Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, liegen die gefundenen Werte immer zwischen den in I und den in II befindlichen Zahlen, und zwar sind die nach der $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel berechneten Werte immer etwas grösser als die beobachteten. Wenn man die Werte nach der Gesellschaftsrechnung berechnet, wie Linebarger gethan hat, findet man im ersten oben angeführten Falle eine gute Übereinstimmung, im zweiten dagegen sind die Abweichungen viel grösser als bei den benutzten Formeln.

Mischungen von Chloroform und Äthyläther gaben allerdings ganz abweichende Resultate, so dass in diesem Fall von Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung gar keine Rede sein konnte. Die Dielektrizitätskonstanten von Äther und Chloroform sind 4,3 bez. 4·8, doch hatten die meisten untersuchten Mischungen dieser 2 Substanzen eine Dielektrizitätskonstante, welche grösser war als 5. Kleine Volumänderungen beim Mischen wurden auch konstatiert, doch reichte der Einfluss derselben gar nicht hin, um die berechneten mit den beobachteten Werten in Übereinstimmung zu bringen. Wie die Dielektrizitätskonstanten der Mischungen die der Komponenten übersteigen, sieht man aus den folgenden Zahlen: —

Tabelle 5.

Äther und Chloroform.

Prozentgehalt an Äther	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 18°
100·00	4·354
82·94	4·814
62·29	5·315
45·97	5·757
28·88	5·912
9·67	5·478
4·60	5·155
0·00	4·801

Dieses merkwürdige Verhalten findet seine Erklärung wahrscheinlich in einer intramolekularen Reaktion; was auch in Zusammenhang damit zu stehen scheint, ist die verhältnismässig grosse Temperaturänderung,

welche beim Mischen von Äther und Chloroform stattfindet. Wahrscheinlich ist ein Zusammentreten der Moleküle mit einer Vergrösserung der Dielektrizitätskonstante verbunden, wofür weiter unten Beweise angeführt werden sollen.

Zunächst wurde die Anwendbarkeit der beiden Formeln in denjenigen Fällen geprüft, wo die eine Komponente eine Substanz mit grösserer Dielektrizitätskonstante ist. Hier wurde ein Mittel zur Entscheidung gefunden, und alle in diesem Gebiet ausgeführten Messungen waren ganz entschieden zu Gunsten der $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel: die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den mit der $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel berechneten Werten der Dielektrizitätskonstante war eine ungleich bessere als bei Benutzung der anderen Formel. In vielen Fällen ist der nach der $\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$ Formel berechnete Wert der Dielektrizitätskonstante nur halb so gross, als der gefundene Wert. Die folgenden Tabellen werden dies klar machen.

Tabelle 6.

Chloroform und Äthylalkohol.

Prozentgehalt an Chloroform	Dichte der Mischung bei 18°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 18°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	1·4810	4·927	—	—
76·58	1·2350	10·988	10·698	7·566
60·80	1·1112	15·09	14·46	9·88
33·98	0·9468	21·45	20·15	15·06
0·00	0·7964	26·09	—	—

Tabelle 7.

Äthyläther + Äthylalkohol.

Prozentgehalt an Äther	Dichte der Mischung bef 16°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 18°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	0·7168	4·292	—	—
81·882	0·7344	7·19	6·734	5·282
51·834	0·7607	13·63	12·29	7·96
19·900	0·7846	21·71	20·42	14·58
0·00	0·7986	[26·8]	—	—

Tabelle 8.

Schwefelkohlenstoff + Äthylalkohol.

Prozentgehalt an Schwefelkohlenstoff	Dichte der Mischung bei 18°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 18°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	1·268	2·598	—	—
73·622	1·091	9·130	8·361	4·563
47·433	0·961	17·14	14·91	7·74
23·965	0·8716	22·56	20·84	13·1
0·00	0·799	[26·8]	—	—

Tabelle 9.

Benzol + Äthylalkohol.

Prozentgehalt an Benzol	Dichte der Mischung bei 16°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 16°		
		Gefunden	I. Berechnet	II Berechnet
100·00	0·8828	2·244	—	—
73·525	0·8581	6·813	6·498	3·597
50·841	0·8396	13·09	11·63	5·58
21·501	0·8168	21·30	19·96	11·45
0·00	0·8004	[27·1]	—	—

Tabelle 10.

Benzol + Nitrobenzol.

Prozentgehalt an Benzol	Dichte der Mischung bei 16°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 16°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	0·8821	2·244	—	—
75·22	0·942	6·669	5·698	3·30
42·28	1·043	15·87	14·41	5·69
26·828	1·096	21·54	20·81	8·46
0·00	1·207	37·14	—	—

Tabelle 11.

Toluol + Nitrobenzol.

Prozentgehalt an Toluol	Dichte der Mischung bei 16°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 16°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	0·870	2·342	—	—
81·789	0·913	5·432	4·666	2·950
64·282	0·963	9·199	8·034	3·821
41·896	1·036	15·91	14·54	5·82
0·00	1·207	37·14	—	—

Man sieht aus den obigen Tabellen, wie sehr die mittelst der $\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$ Formel berechneten Werte von den gefundenen abweichen. Die Unbrauchbarkeit dieser Formel zeigt sich ferner darin, dass wenn wir umgekehrt aus den gefundenen Werten der Dielektrizitätskonstante der Mischungen die der zweiten Substanz berechnen, ganz merkwürdige Zahlen erhalten werden. Wenn wir z. B. aus den für die Mischungen von Benzol und Alkohol gefundenen, oben angegebenen Zahlen die Dielektrizitätskonstante des Alkohols berechnen, bekommen wir in allen drei Fällen negative Werte.

Die Übereinstimmung zwischen den aus der $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel gewonnenen Zahlen und der Beobachtung ist allerdings nicht immer als befriedigend zu bezeichnen, doch im Mangel einer besseren Formel können wir sie benutzen. Man merkt auch, dass die Abweichungen bei Mischungen derselben zwei Substanzen nicht immer zu derselben Seite liegen: bei grösseren Konzentrationen des Stoffes mit hoher Dielektrizitätskonstante sind in vielen Fällen die berechneten Werte der Dielektrizitätskonstante kleiner als die gefundenen, bei kleineren Konzentrationen dagegen grösser. Dies ist z. B. der Fall bei Mischungen von Äthylalkohol und Benzol, und von Propylalkohol und Benzol.

Tabelle 12.

Prozentgehalt an Benzol	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 16°	
	Gefunden	Ber. ($\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ - Formel)
Äthylalkohol + Benzol.		
50·841	13·09	11·63
73·525	6·813	6·498
84·716	4·165	4·455
87·295	3·583	4·028
Propylalkohol + Benzol.		
35·369	14·25	13·07
52.207	9·58	9·52
68·558	5·962	6·543
81·347	3.735	4·554

Man sieht, wie bei grösseren Alkoholkonzentrationen der berechnete Wert kleiner ist als der gefundene, während bei kleinen Alkoholkonzentrationen das Umgekehrte der Fall ist.

Es ist also klar, dass die $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel, wie weit sie auch der $\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$ Formel überlegen sei, den Thatsachen nicht genau entspricht: doch sind die daraus berechneten Zahlen jedenfalls annähernd richtig, und wir werden daher im Folgenden die $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel benutzen, um aus den besonders für verdünnte Lösungen ausgeführten Messungen, einige allgemeine Schlüsse zu ziehen.

---

4. Die verdünnten Lösungen.

Wie gesagt, wurde in der beschriebenen modifizierten Form des Nebenschlussverfahrens ein ausgezeichnetes Mittel gefunden, um Aufschluss über das dielektrische Verhalten verdünnter Lösungen zu erhalten. Die meisten der in den folgenden Tabellen enthaltenen Zahlen wurden mit Hilfe dieser Methode gewonnen.

Als Lösungsmittel mussten Substanzen mit kleinen Dielektrizitätskonstanten gewählt werden, und von diesen kamen zur Verwendung Benzol und Toluol. Die gelösten Stoffe hatten sämtlich hohe Dielektrizitätskonstanten und waren meistens Alkohole. Die verdünnten Lösungen der verschiedenen Alkohole hatten alle dies gemeinsam, dass ihre Dielektrizitätskonstanten kleiner als nach der Formel zu erwarten waren, und zwar machen sich die Abweichungen merklicher, je kleiner die Konzentrationen der betreffenden Lösungen sind. Die gründliche Untersuchung der Lösungen von Nitrobenzol in Benzol und Toluol zeigte, dass, wie schon angedeutet worden ist, das dielektrische Verhalten dieser Substanz ein ganz anderes ist. Es giebt allerdings auch in diesem Fall Abweichungen von den nach der Formel zu erwartenden Werten, diese Abweichungen liegen aber nicht zu derselben Seite wie bei den alkoholischen Lösungen; vielmehr sind die gefundenen Werte sämtlich etwas grösser, als die mittelst der Formel berechneten. Nun haben wir schon gesehen, wie regelmässig die Dielektrizitätskonstante der Nitrobenzollösungen bei zunehmender Konzentration steigt. Die nacheinander folgenden Verschiebungen der Glasplatte des Messkondensators waren bei gleicher Konzentrationsänderung fast genau konstant; diese Konstanz wurde ferner bis zu den niedrigsten Konzentrationen beobachtet. Daraus darf man wohl schliessen, dass die dielektrische Wirkung des Nitrobenzols unabhängig ist von der Konzentration und dass sein Verhalten ein normales ist.

Die Abweichungen zwischen den gefundenen und den berechneten Werten für die Nitrobenzollösungen sind wahrscheinlich auf die schon

besprochene Unvollkommenheit unserer Formel zurückzuführen. Wenn man also eine Formel hätte, welche im Fall der Nitrobenzollösungen mit der Beobachtung genau übereinstimmende Werte gäbe, würde der Einfluss der Abweichungen bei den alkoholischen Lösungen noch etwas stärker hervortreten. Aus der folgenden Tabelle sieht man, wie die aus der Dielektrizitätskonstante der Mischung rückwärts berechneten Werte der Dielektrizitätskonstante des Nitrobenzols immer grösser als der Normalwert (37·14) sind; bei den alkoholischen Lösungen ist, wie später gezeigt werden soll, das Umgekehrte der Fall.

Tabelle 13.

Lösungen von Nitrobenzol in Benzol.

Prozentgehalt an Nitrobenzol	Dielektrizitätskonst. der Lös. bei 16°		Dielektrizitätskonst. des Nitrobenzols aus dem gefundenen Wert berechnet
	Berechnet	Gefunden	
5·846	2·883	3·089	55·7
4·705	2·750	2·920	56·8
3·556	2·621	2·751	57·8
2·387	2·493	2·582	59·2
1·204	2·368	2·413	60·2

Ein Mass für die bei den alkoholischen Lösungen vorkommenden Abweichungen ist dadurch zu erhalten, dass man von dem gefundenen Wert der Dielektrizitätskonstante der Mischung Gebrauch macht und die Dielektrizitätskonstante des Alkohols mittelst der Formel berechnet. Man findet nun, dass die in dieser Weise berechneten Dielektrizitätskonstanten der Alkohole mit zunehmender Verdünnung stetig abnehmen, um sich endlich scheinbar einem Grenzwert zu nähern — ein Verhalten, das an die Leitfähigkeitsverhältnisse bei den Salzlösungen erinnert. Die näheren Angaben über die Messungen, befinden sich in den folgenden Tabellen.

Tabelle 14.

Lösungen von Methylalkohol in Benzol.

Prozentgehalt an Alkohol	Dielektrizitätskonstante der Lösung bei 16°		Dielektrizitätskonstante des Alkohols aus dem gefundenen Wert berechnet
	Berechnet	Gefunden	
5·471	3·146	2·968	27·44
4·705	3·012	2·835	25·9
3·937	2·879	2·711	24·26
3·158	2·748	2·596	22·67
2·377	2·619	2·491	20·82
1·591	2·492	2·395	18·71
0·800	2·367	2·313	16·71

Prozentgehalt an Alkohol	Dielektrizitätskonstante der Lösung bei 16°		Dielektrizitätskonstante des Alkohols aus dem gefundenen Wert berechnet
	Berechnet	Gefunden	
Lösungen von Äthylalkohol in Benzol.			
12·193	3·966	3·454	17·69
10·746	3·739	3·248	16·70
9·278	3·514	3·054	15·64
7·787	3·307	2·878	14·66
6·273	3·075	2·718	13·74
4·744	2·861	2.577	12·74
3·185	2·651	2·453	11·94
1·603	2·445	2·346	11·68
1·200	2·393	2·317	11·16
0·800	2·343	2·293	11·32
0·400	2·293	2·268	11·02
Lösungen von Propylalkohol in Benzol.			
7·862	3·129	2·726	10·94
7·108	3·038	2·668	10·7
6·337	2·947	2·613	10·45
5·566	2·857	2·560	10·23
4·787	2·768	2·508	9·97
4·007	2·679	2·458	9·68
3·215	2·590	2·412	9·51
2·221	2·503	2·368	9·34
1·619	2·415	2·324	9·02
0·813	2·330	2·282	8·63
Lösungen von Amylalkohol in Benzol.			
31·107	5·335	3·800	8·125
26·812	4·794	3·444	7·599
15·507	3·616	2·797	6·499
11·401	3·225	2·632	6·321
6·890	2·818	2·468	6·25
3·569	2·534	2·355	6·07
Lösungen von Methylalkohol in Toluol.			
4·007	2·988	2·831	25·3
3·214	2·854	2·715	23·9
2·421	2·724	2·609	22·56
1·619	2·594	2·512	21·46
0·813	2·467	2·420	19·2
Lösungen von Äthylalkohol in Toluol.			
3·991	2·856	2·617	12·5
3·201	2·751	2·553	12·0
2·411	2·647	2.494	11·48
1·613	2·544	2·439	10·93

Man sieht aus den obigen Tabellen, dass die Alkohole sich in verdünnter Lösung so dielektrisch verhalten, als wenn ihre Dielektrizitätskonstanten einen viel kleineren Wert hätten als den ihnen gewöhnlich

zugeschriebenen; die Dielektrizitätskonstante nähert sich scheinbar in allen Fällen bei zunehmender Verdünnung einem freilich nicht sehr genau anzugebenden Grenzwert.

Nun ist schon durch ganz andere Untersuchungen gezeigt worden, dass der Molekularzustand der Alkohole in verdünnter Lösung ein anderer ist als in konzentrierter Lösung, und dass die den konzentrierten Lösungen gehörigen Moleküle allmählich bei zunehmender Verdünnung in einfachere übergehen. Wenn man die durch successiven fremden Zusatz bewirkten Gefrierpunktserniedrigungen eines Lösungsmittels misst, und die so erhaltenen Zahlen zu einer Bestimmung des Molekulargewichts des gelösten Stoffes gebraucht, so findet man bekanntlich in vielen Fällen, dass die für das Molekulargewicht des gelösten Stoffes erhaltenen Werte mit zunehmender Konzentration stetig zunehmen. Dies ist vor allem der Fall bei den die Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindungen, d. h. den Alkoholen. Wenn man Äthylalkohol in Benzol löst und aus den mit successiven Zusätzen verbundenen Gefrierpunktserniedrigungen das Molekulargewicht des Alkohols berechnet, bekommt man[1]) die Zahlen 45·9, 50·4, 60·9, 82·5, 100, 128, 159, 208, 265, 318. Werte, welche bei zunehmender Konzentration immer mehr und mehr von dem normalen Wert — 46 — abweichen. Es ist vielleicht nicht uninteressant, diese Zahlenreihe neben den denselben Konzentrationen entsprechenden Werten der Dielektrizitätskonstante zu setzen, wie in der folgenden Tabelle geschehen ist.

Tabelle 15.

Lösungen von Alkohol in Benzol.

Prozentgehalt an Alkohol	Dielektrizitätskonstante des Alkohols	Molekulargewicht des Alkohols
0·4	11·1	50·4
1·0	11·3	60·0
2·3	11·8	82·5
3·5	12·2	100·0
5·8	13·4	128·0
8·8	15·5	159·0

Ähnliche Verhältnisse finden sich wieder bei Untersuchungen über die Oberflächenspannung; aus diesen hat es sich herausgestellt[2]), dass die Moleküle gewisser Flüssigkeiten eine grosse Tendenz haben sich zu polymerisieren, während andere keine solche Tendenz zeigen; zu der

[1]) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 727.

[2]) Ramsay und Shields, Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 433.

ersten Klasse gehören die Alkohole, zu der zweiten unter anderen das Nitrobenzol, dessen regelmässiges dielektrisches Verhalten wir schon besprochen haben.

Es scheint also, wenn man alle diese Verhältnisse in Betracht zieht, dass der oben besprochene Grenzwert der Dielektrizitätskonstante einem einfacheren Molekularzustand zukommt, während die Werte, die man bei höheren Konzentrationen und schliesslich bei dem reinen gelösten Stoff findet, mit einer Polymerisation dieser einfacheren Moleküle zusammenhangen. Im Fall des Nitrobenzols dagegen, dessen Moleküle nach allen früheren Untersuchungen keine Tendenz zu Polymerisation haben, ist das dielektrische Verhalten von der Konzentration der Lösungen unabhängig, sein Molekularzustand bleibt ungeändert, ebenso die dielektrische Wirkung der Moleküle.

Ferner kann man allgemein sagen, dass der bisher angenommene Wert der Dielektrizitätskonstante von Substanzen, die sich zu polymerisieren geneigt sind, sich nur auf die stark associierten Moleküle bezieht, und dass den einfachen Molekülen ein anderer Wert der Dielektrizitätskonstante zukommt. Bei anderen Substanzen, welche keine solche Neigung besitzen, wird der gewöhnlich angenommene Wert bei allen Konzentrationen beibehalten werden.

Nach diesen Ausführungen würde die mit einer Änderung der chemischen Zusammensetzung verbundene Änderung der Dielektrizitätskonstante in vielen Fällen nicht so gross sein, als aus den bisher angenommenen Werten zu schliessen war; doch bei Betrachtung der gefundenen Grenzwerte, wenn man von Grenzwerten sprechen darf, sieht man, dass der Einfluss der chemischen Zusammensetzung noch ein sehr bedeutender sein muss.

Tabelle 16.

Substanz	Grenzwert
Methylalkohol	16·0
Äthylalkohol	11·0
Propylalkohol	8·5
Amylalkohol	6·0

Hier hat man dieselbe Reihenfolge wie bei den gewöhnlichen Werten, je mehr die Alkylgruppe in der Verbindung überwiegt, je mehr nähert sich das dielektrische Verhalten des Alkohols demjenigen der Kohlenwasserstoffe.

Nach Tabelle 15 kommen die oben angegebenen Grenzwerte den einfachen Molekülen zu; doch sind die gewonnenen Zahlen nicht frei vom Einfluss des Lösungsmittels. Es wäre also von hervorragendem Interesse, das dielektrische Verhalten der Alkohole, überhaupt von sich associierenden Stoffen, in gasförmigem Zustand zu untersuchen. Da könnte man die dielektrische Wirkung der Moleküle selbst direkt beobachten.

Dass übrigens die Dielektrizitätskonstante einer Substanz in enger Beziehung zu dem Molekularzustand steht, ist schon von Nernst[1]) durch theoretische Betrachtungen jedenfalls wahrscheinlich gemacht worden.

Zum Schluss sei es noch bemerkt, dass es verfrüht zu sein scheint, Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante und chemischer Zusammensetzung aufzustellen, bevor man nicht über die oben dargelegten Verhältnisse ins klare gekommen ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 624.

Vita.

Ich, James Charles Philip, Sohn des Pastors John Philip und dessen Frau Janet Morison geb. Littlejohn, wurde am 12. Februar 1873 zu Fordoun (Schottland) geboren.

Meine Schulbildung erhielt ich hauptsächlich auf der Aberdeen Grammar School, die ich im Jahre 1889 verliess, um mich in Kings College, Aberdeen, zur Erlangung des Grades „Master of Arts" vorzubereiten. Nachdem ich diesen Grad erworben hatte, widmete ich mich besonders dem Studium der Chemie, und nach zwei Jahren erlangte ich den Grad „Bachelor of Science".

Kurz vor der Erwerbung dieses Grades bekam ich ein Stipendium von der Universität von Aberdeen, welches mich in den Stand setzte, in Göttingen meine Studien fortzusetzen. Seitdem habe ich dort drei Semester in dem Laboratorium für physikalische Chemie gearbeitet und habe ausserdem eine Anzahl Vorlesungen über Chemie, Physik und Mathematik besucht.

Ich benutze sehr gern diese Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Nernst, meinen herzlichsten Dank auszusprechen, sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit, wie für den freundlichen Rat, der mir immer zur Verfügung stand.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.